

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月26日

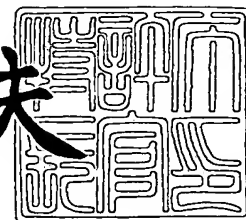
出願番号
Application Number: 特願2003-434900
[ST. 10/C]: [JP2003-434900]

出願人
Applicant(s): 株式会社リコー

2004年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016107

【書類名】 特許願
【整理番号】 0304353
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/10
G03G 13/08
G03G 21/18

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
【氏名】 鈴木 浩介

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
【氏名】 近藤 富美雄

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
【氏名】 山下 昌秀

【特許出願人】
【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代表者】 桜井 正光

【代理人】
【識別番号】 100074505
【弁理士】
【氏名又は名称】 池浦 敏明

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 68789
【出願日】 平成15年 3月13日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-333794
【出願日】 平成15年 9月25日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-397997
【出願日】 平成15年11月27日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009036
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9909722

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、Zr を 0.01～5 mass % 及び／又は Bi を 0.005～1 mass % 含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項 2】

芯材粒子が、Fe を 15～45 mass %、Mn を 1～25 mass %、Mg を 0.1～1.0 mass % 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 3】

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を 0.005～4 mass % 及び／又は Bi を 0.001～0.9 mass % 含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項 4】

キャリア粒子が、Fe を 10～40 mass %、Mn を 1～25 mass %、Mg を 0.1～1.0 mass % 含有することを特徴とする請求項 3 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 5】

キャリア粒子の 1 kOe における磁気モーメントが、 $40 \sim 90 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 6】

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を 0.005～4 mass % 及び／又は Bi を 0.001～0.9 mass % 含有し、1 kOe における磁気モーメントが $65 \sim 90 \text{ emu/g}$ であり、該キャリアを所定位置に固定磁石を内蔵した回転スリーブと、該スリーブと隙間 1 mm を隔てて配置させた電極とからなる測定装置により、直流電圧を印加し測定し得た絶縁破壊電圧が 1000 V 以上であることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項 7】

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を 0.005～4 mass % 及び／又は Bi を 0.001～0.9 mass % 含有し、1 kOe における磁気モーメントが $65 \sim 90 \text{ emu/g}$ であり、1500 Gauss の磁界中で粒子を鎖状で直流電圧を印加した時の電極間隔が $2 \text{ mm} \pm 0.3 \text{ mm}$ で、ブリッジ式測定器によって測定された絶縁破壊電圧が 500 V 以上であることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項 8】

キャリア粒子が、Fe を 10～40 mass %、Mn を 1～25 mass %、Mg を 0.1～1.0 mass % 含有することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 9】

キャリアの重量平均粒径が $20 \sim 65 \mu\text{m}$ であり、 $9 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の含有率が 3.0 重量 % 以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。


【請求項 10】

被覆層が少なくともシリコン樹脂及び／又はアクリル樹脂を含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 11】

少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、アクリル樹脂の比率が 10～90 重量 % であることを特徴とする請求項 10 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 12】



少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、それぞれの樹脂が層構造をなしていることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 13】

少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナーと、請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のキャリアとからなることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

【請求項 14】

前記トナーの重量平均粒径 (D_w) が、 $3 \sim 10 \mu m$ であることを特徴とする請求項 13 に記載の静電潜像現像用現像剤。

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 に記載の静電潜像現像用現像剤を収納したことを特徴とする容器。

【請求項 16】

請求項 13 又は 14 に記載の静電潜像現像用現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 17】

感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれ、少なくとも現像手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤を保持し、該現像剤は請求項 13 又は 14 に記載の現像剤であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【書類名】明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリア、現像剤、現像剤容器、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電潜像を顕像化する静電潜像現像用キャリア、該キャリアとトナーからなる現像剤、該現像剤を収納した容器、該現像剤を用いる画像形成方法、及び該現像剤を保持したプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】**【0002】**

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着されている。

【0003】

静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と懸濁重合法とがある。

粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。

【0004】

例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。

このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとすると、例えば、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の微粉と $20\mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、トナー収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0005】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法等の重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像、転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【0006】

このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許第2537503号公報）。

しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなく

なってしまう。

【0007】

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程において、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求される。ここに、耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、特開2000-292973号、特開2000-292978号の公報では樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている。しかし、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でない。

【0008】

しかしながら、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない。

【0009】

また、電子写真の現像方式には、トナーのみを主成分とする、いわゆる一成分系現像方式と、ガラスビーズキャリア、磁性体キャリア等の非コートキャリア、あるいは、それらの表面を樹脂などで被覆したコートキャリアとトナーとを混合して使用する二成分系現像方式がある。

二成分現像方式はキャリアを使用することから、トナーに対する摩擦帯電面積が広いいため、一成分方式に比較して、帯電特性が安定しており、長期にわたって高画質を維持するのに有利である。また、現像領域へのトナー供給量能力が高いことから、特に高速機に使用されることが多い。

レーザービームなどで感光体上に静電潜像を形成し、この潜像を顕像化するデジタル方式の電子写真システムにおいても、前述の特徴を活かした二成分現像方式が広く採用されている。

【0010】

近年、解像度アップ、ハイライト再現性向上、およびカラー化などに対応するため、潜像の最小単位（1ドット）の極小化、高密度化が図られており、特にこれらの潜像（ドット）を、忠実に現像できる現像システムが重要な課題となってきた。そのため、プロセス条件、現像剤（トナー、キャリア）両面から種々の提案がなされている。プロセス面では、現像ギャップの近接化、感光体の薄膜化、また書き込みビーム径の小径化等が有効であるが、コストが高くなること、また信頼性などの点で依然大きな課題がある。

【0011】

一方、現像剤としては、小粒径トナーの使用によりドットの再現性が大幅に改良される。しかし、小粒径トナーを含む現像剤には、地汚れの発生、画像濃度の不足などの解決すべき課題が残っている。また、小粒径のフルカラートナーの場合、十分な色調を得るため、低軟化点の樹脂が使用されるが、黒トナーの場合に比べて、キャリアへのスペント量が多くなり、現像剤が劣化して、トナー飛散および地肌汚れが起こり易くなる。

【0012】

小粒径キャリアの使用も種々提案されている。この小粒径キャリアを使用する場合には、次のような利点が見られる。

(1) 表面積が広いので、個々のトナーに十分な摩擦帯電を与えることができ、低帯電量

トナー、逆帯電量トナーの発生が少ない。その結果、地汚れが発生しにくくなり、また、ドット周辺のトナーのちり、にじみが少なくドット再現性が良好となる。

(2) 表面積が広く、地汚れが発生しにくいことから、トナーの平均帯電量を低くすることが出来、充分な画像濃度が得られる。従って、小粒径キャリアは、小粒径トナー使用時の不具合点を補うことが可能であり、小粒径トナーの利点を引き出すのに特に有効である。

(3) 小粒径キャリアは、緻密な磁気ブラシを形成し、かつ穂の流動性が良いため、画像に穂跡が発生しにくいという特徴がある。

【0013】

また、以上のような利点により小粒径キャリアが用いられるようになったことと共に、キャリアに関しては、近年の環境負荷低減を受け、芯材に用いられる材料に変化が生じてきている。芯材としてこれまで多く用いられてきたCu-Zn系フェライトでは、銅や亜鉛といった金属元素を用いているため敬遠されるようになり、その代わりにMnを用いたフェライトが多く用いられるようになってきた。Mn系フェライトでは、種々の品質を向上させる目的で様々な添加物を用いているが、Mgを用いる場合も多い。例えば、特許第3243376号公報(特許文献1)では、更なる品質の向上を狙い、Mn系フェライトにMg、Srを添加することで、粒子間の磁化のバラツキを抑えている。このように、Mn系フェライトでは、活用の増加に伴い多くの改善がなされており、その品質は向上している。しかし、Mn系フェライトは、通常の使用可能領域に磁気特性を調整した場合、抵抗が低くこれによりハーフトーン部での画像濃度ムラという欠陥画像が発生するため、改良をする必要がある。

【0014】

さらに、従来の小粒径キャリアは、キャリア付着(或いはキャリア飛散)が発生し易いことが非常に大きな課題であり、感光体の傷や定着ローラー傷の発生原因となっていたので、実用化が難しかった。そこで、特許文献1では、体積平均粒径が $25 \sim 45 \mu\text{m}$ の場合に粒径 $22 \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率を1%以下に規定し、磁場 1 kOe における磁化を $67 \sim 88 \text{ emu/g}$ に規定し、飛散物の磁化を本体の磁化より 10 emu/g 低く規定することが提案されている。これにより、キャリア付着は改善される方向にあるが、本発明の評価では、現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重ねさせる現像方法で、かつアナログハーフトーン画像において、ボソツキ画像なる異常画像(斑点状の濃度ムラ)が顕著に発生した。本評価でのデジタル機におけるアナログハーフトーン画像の位置付けは、 1200 dpi 以上のデジタル画像の高精細化画像を模しており、来る高精細化デジタル画像に向けての強制試験である。 400 dpi などの低精細なデジタル画像では、ボソツキ画像は問題とならない。

【0015】

また特開2002-296846号公報(特許文献2)には、キャリア粒子径を細かくすることによりハーフトーンの均一性が達成可能になることが示されていることから、特許文献2で発生するハーフトーン異常画像は、粒径の影響で発生すると考えられる。それに対し、本発明では後記するように、電気的要因に起因するハーフトーン異常画像を問題としている。この違いを確認するため、特許文献2で使用する評価機械(CF-70(ミノルタカメラ社製))を調べたところ、CF-70は 400 dpi のフルカラー複写機であり、本発明が問題としているハーフトーン異常画像が確認出来ないことが判明した。

【0016】

一般にデジタル画像において、画像の解像度が上がると入力画像をより忠実に再現することができる。電子写真においても同様であり、従来の 400 dpi に比べ解像度が高い 1200 dpi 、もしくはそれ以上の高解像度の検討が行われており、特にハイライトや中間調濃度において滑らかな画像が得られることがわかっている。

しかし、ただ単に高解像度にすれば高画質が得られるというわけではなく、そのためには各ドットのドット均一性が優れていることが必要条件になってくる。ドット均一性というのは、1ドットあたりのトナー付着量のバラツキが少ないことを意味する。高解像度の

画像は、ドット径が小径化した分だけ、解像度の低い画像に比べ1ドットに付着するトナーの量が低減する。各ドットのトナーの付着量を均一に制御することができれば、狙い通りの全面滑らかな高画質画像が得られるが、逆に1ドットの付着量の均一性が悪いときは、付着量の差が画像上に濃度ムラとなって現れてしまう。逆にドット均一性が悪いときは、解像度が低い方が各ドットの絶対的なトナーの付着量が多い分だけ、濃度ムラが画像上に現れにくい。このため、近年高解像度で高画質を実現するために、各ドットのドット均一性を向上させる技術検討が行われている。

【0017】

本発明において今回評価した“ボソツキ”はハイライトから中間調の画像濃度でボソボソ感のある濃度ムラが発生する現象であり、上記ドット均一性が悪いことに起因している。また、“ボソツキ”は、高解像度の画像において発生しやすい異常画像であり、本発明において今回評価したアナログハーフトーン画像は、最も高解像度の出力画像に相当する。このアナログハーフトーン画像でボソツキを改善することができれば、高解像度で本来出力できる高画質の画像が実現することが可能である。

【0018】

これに対しCF-70は400dpi(1dot:約60 μ m)に相当する機械である。比較的解像度の低いこの評価機ではボソツキは発生しないといえる。即ち、特許文献2で発生しているハーフトーン異常画像は、粒径の影響で発生しているもので、これに用いられている機械では、本発明が問題としている電氣的要因によるハーフトーン異常画像は確認出来ず、本発明の課題である電氣的要因によるハーフトーン異常画像は、特許文献2に記載されない新規な課題である。本発明で使用する複写機は高解像度を模するためにアナログハーフトーンで評価しているために、特許文献2記載のキャリアを用いても本発明の課題を達成する事はできない。

【0019】

また、特開平7-225497号公報(特許文献3)にも、Ni-Znフェライト、Mn-ZnフェライトあるいはCu-Znフェライト等のフェライトキャリアは、絶縁破壊電圧が1000V以上と高く、現像の際に感光体上の静電潜像電位がキャリアヘリークすることがなく、ハケスジ等の発生がないが、密度が大きすぎるという欠点を回避するため、酸化リチウムをFe₂O₃に対して17.0~29.0モル%含むLi-Fe系フェライトを用いることが記載されている。更に、Li系フェライトの飽和磁化は43~70emu/g程度であること、実施例に印加磁場が3000Oeであることが記載されており、実施例・比較例の数値は62emu/gが最高である。よって、特許文献3に記載の、これらのフェライトを1000Oeで測った場合、70emu/gに達しないことは十分に考えられることから、特許文献3記載のフェライトは、本発明の高磁フェライトとは異なる低磁化フェライトであると言える。

【0020】

また、特開平11-202559号公報(特許文献4)には、Li-Fe系フェライトは、その中のLi成分が湿度、温度の影響を受け易く、従って特性変化し易いという欠点を回避するため、モル%で、(MoO)3~35・(MgO)10~45・(Fe₂O₃)45~55の組成のフェライトを用いることが記載されている。しかし、本発明のものは、飽和磁化が異なり、特許文献4記載のLi-Fe系フェライトも低磁化フェライトに該当する。また、特許文献4記載の電気特性値は、250Vにおける電流値の記載があるが、本発明の課題に対しては、本発明で特定する測定方法での電気特性値が重要である。

【0021】

さらに、フェライトを主体とするキャリアにおいて、平均粒径、嵩密度、磁化の強さ等を規定したものも提案されている(特開平6-35230号公報、特開平6-51563号公報・・・特許文献5及び6)。

しかしこれらはキャリアの静電潜像担持体(例えば感光体)への付着防止を主な目的としたものであって、キャリアの十分なレベルの抵抗を得るには至っていない。

【0022】

- 【特許文献1】特許第3243376号
- 【特許文献2】特開2002-296846号
- 【特許文献3】特開平7-225497号
- 【特許文献4】特開平11-202559号
- 【特許文献5】特開平6-35230号公報
- 【特許文献6】特開平6-51563号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、通常の使用可能領域に磁気特性を調整した場合でも十分なレベルの抵抗が得られ、抵抗の低さに起因するハーフトーン部での画像濃度ムラ欠陥画像の発生がない、静電潜像現像用キャリア及び静電潜像現像用現像剤を提供することを目的とする。

また、本発明は、小粒径キャリアの利点を何ら損なうことなく、キャリア付着とボソツキの無いハーフトーン画像とを両立し、文字画像の再現性が良く、長期にわたって安定した帯電量を維持することができる静電潜像現像用キャリア及び静電潜像現像用現像剤を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、上記現像剤を収納した容器、上記現像剤を用いる画像形成方法、及び上記現像剤を保持したプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明によれば、下記(1)～(17)が提供される。

(1) 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、Zrを0.01～5mass%及び／又はBiを0.005～1mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(2) 芯材粒子が、Feを15～45mass%、Mnを1～25mass%、Mgを0.1～1.0mass%含有することを特徴とする前記(1)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(3) 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアがZrを0.005～4mass%及び／又はBiを0.001～0.9mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(4) キャリア粒子が、Feを10～40mass%、Mnを1～25mass%、Mgを0.1～1.0mass%含有することを特徴とする前記(3)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(5) キャリア粒子の1kOeにおける磁気モーメントが、40～90Am²/kgであることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(6) 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアがZrを0.005～4mass%及び／又はBiを0.001～0.9mass%含有し、1kOeにおける磁気モーメントが65～90emu/gであり、該キャリアを所定位置に固定磁石を内蔵した回転スリーブと、該スリーブと隙間1mmを隔てて配置させた電極とからなる測定装置により、直流電圧を印加し測定し得た絶縁破壊電圧が1000V以上であることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(7) 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアがZrを0.005～4mass%及び／又はBiを0.001～0.9mass%含有し、1kOeにおける磁気モーメントが65～90emu/gであり、1500Gaussの磁界中で粒子を鎖状で直流電圧を印加した時の電極間隔が2mm±0.3mmで、ブリッジ式測定器によって測定された絶縁破壊電圧が500V以上であることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(8) キャリア粒子が、Feを10～40mass%、Mnを1～25mass%、Mg

を 0.1～1.0 mass % 含有することを特徴とする前記 (6) 又は (7) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(9) キャリアの重量平均粒径が 20～65 μm であり、9 μm 以下の粒径を有する粒子の含有率が 3.0 重量% 以下であることを特徴とする前記 (1)～(8) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(10) 被覆層が少なくともシリコン樹脂及び／又はアクリル樹脂を含有することを特徴とする前記 (1)～(9) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(11) 少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、アクリル樹脂の比率が 10～90 重量% であることを特徴とする前記 (10) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(12) 少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、それぞれの樹脂が層構造をなしていることを特徴とする前記 (10) 又は (11) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(13) 少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナーと、前記 (1)～(12) のいずれかに記載のキャリアとからなることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

(14) 前記トナーの重量平均粒径 (D_w) が、3～10 μm であることを特徴とする前記 (13) に記載の静電潜像現像用現像剤。

(15) 前記 (13) 又は (14) に記載の静電潜像現像用現像剤を収納したことを特徴とする容器。

(16) 前記 (13) 又は (14) に記載の静電潜像現像用現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

(17) 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれ、少なくとも現像手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤を保持し、該現像剤は前記 (13) 又は (14) に記載の現像剤であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0025】

本発明の静電潜像現像用キャリア及び現像剤は、小粒径キャリアの利点を何ら損なうことなく、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラの発生が無く、キャリア付着が発生せず、さらにはキャリア付着と画像のボソツキの無いハーフトーン画像とを両立でき、文字画像部の再現性が良く、長期にわたり安定した帯電量を維持することができる。従って、初期はもとよりコピー枚数が増加しても、良好な画像を維持することができるという優れた効果を奏するものである。

また本発明は、上記現像剤を収納した容器、上記現像剤を用いる画像形成方法、及び上記現像剤を保持したプロセスカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。

(I) 本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、 Z_r を 0.01～5 mass % 含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著であることを見出した。これは、 Z_r を含有させることで、磁気モーメントを下げることなく抵抗を上げることができるためである。含有率が 0.01 mass % 未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、一方、5 mass % を超える場合は、 Z_r の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

【0027】

更に、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、 B_i を 0.005～1 mass % 含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、上記同様に改善効果が顕著であることを見出した。これは、 Z_r の場合と同様 B_i を含有さ

せることで、磁気モーメントを下げることなく抵抗を上げることができるためである。含有率が0.005mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、一方、1mass%を超える場合は、Zrの占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

【0028】

更に、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、Zrを0.01~5mass%含有し、かつBiを0.005~1mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著であることを見出した。これは、前記のとおりZrとBiそれぞれの効果が相乗的に発揮されるものである。

【0029】

更に、前記芯材粒子が、Feを15~45mass%、Mnを1~25mass%、Mgを0.1~1.0mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著である。これは、Fe、Mn、Mgをこのような含有率のバランスで含有することで、磁気モーメント、抵抗など優れた品質のフェライト芯材を得ることができ、この範囲から外れた場合には、バランスが崩れ良好な品質が得られず好ましくない。

【0030】

また、本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアがZrを0.005~4mass%及び／又はBiを0.001~0.9mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著であることを見出した。

これは、Zr及び／又はBiを含有させることで、磁気モーメントを下げることなく抵抗を上げることができるためである。Zrについては、含有率が0.005mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、4mass%を超える場合は、Zrの占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

【0031】

一方、Biについても同様で、含有率が0.001mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、0.9mass%を超える場合は、Biの占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。更に、Biは融点が低いため、粒子の形状及び表面性をより平滑化する効果も得ることができる。添加量は上記の範囲のとおり微量であるが、その効果を得ることは十分可能である。添加量が0.001mass%未満の場合は、量の少なさが原因でその効果が十分得られないため好ましくなく、0.9mass%を超える場合は、Biの占める割合が増加し過ぎ、造粒時に粒子全体が軟らかくなり過ぎるので、粒子形状及び表面性を良好に制御することが困難となり好ましくない。

【0032】

更に、ZrとBiを共に含有させることで、それぞれの効果が相乗的に発揮され、磁気モーメント及び抵抗をより高いレベルで両立できると共に、粒子形状及び表面性が良好な粒子を得ることができ非常に好ましい。

【0033】

更にまた、前記キャリア粒子が、Feを10~40mass%、Mnを1~25mass%、Mgを0.1~1.0mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著である。これは、Fe、Mn、Mgをこのような含有率のバランスで含有することで、磁気モーメント、抵抗など優れた品質のキャリア粒子を得ることができ、この範囲から外れた場合には、バランスが崩れ良好な品質が得られず好ましくない。

【0034】

更に、キャリアの重量平均粒径が20~65 μ mであり、9 μ m以下の粒径を有する粒子の含有率が3.0重量%以下であり、1kOeにおける磁気モーメントが40~90Am²/kgである静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がより顕著となる。

【0035】

これについてまず粒径は、 $20\mu\text{m}$ 未満の場合は、粒子の均一性が低下するのでキャリア付着が生じ好ましくない。一方、 $65\mu\text{m}$ を越える場合には、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。 $9\mu\text{m}$ 以下の粒径粒子の含有率が3.0重量%を超える場合には、前述した重量平均粒径が $20\mu\text{m}$ 未満の場合と同様、不均一な粒子が多いので、キャリア付着が生じ好ましくない。

磁気モーメントについては、この範囲とすることで、キャリア粒子間の保持力が適正に保たれるので、キャリアまたは現像剤へのトナーの分散（混ざり）が素早く良好となるが、 1kOe における磁気モーメントが $40\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合は、磁気モーメント不足によりキャリア付着が生じ好ましくない。

一方、 1kOe における磁気モーメントが $90\text{Am}^2/\text{kg}$ を超える場合には、現像時に形成する現像剤の穂が硬くなり過ぎるため、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。

【0036】

(I I) また、本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Z_r を $0.005\sim 4\text{mass}\%$ 及び/又は B_i を $0.001\sim 0.9\text{mass}\%$ 含有し、 1kOe における磁気モーメントが $65\sim 90\text{emu/g}$ であり、該キャリアを所定位置に固定磁石を内蔵した回転スリーブと、該スリーブと隙間 1mm を隔てて配置させた電極とからなる測定装置により、直流電圧を印加し測定し得た絶縁破壊電圧が 1000V 以上である静電潜像現像用キャリアとすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著であることを見出した。

【0037】

(I I I) さらにまた、本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Z_r を $0.005\sim 4\text{mass}\%$ 及び/又は B_i を $0.001\sim 0.9\text{mass}\%$ 含有し、 1kOe における磁気モーメントが $65\sim 90\text{emu/g}$ であり、 1500Gauss の磁界中で粒子を鎖状で直流電圧を印加した時の電極間隔が $2\text{mm}\pm 0.3\text{mm}$ で、ブリッジ式測定器によって測定された絶縁破壊電圧が 500V 以上である静電潜像現像用キャリアとすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著であることを見出した。

【0038】

まず Z_r 、 B_i については、 Z_r 及び/又は B_i を含有させることで、磁気モーメントを下げることなく絶縁破壊電圧を上げることができるためである。 Z_r については、含有率が $0.005\text{mass}\%$ 未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、 $4\text{mass}\%$ を超える場合は、 Z_r の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

【0039】

一方、 B_i についても同様で、含有率が $0.001\text{mass}\%$ 未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、 $0.9\text{mass}\%$ を超える場合は、 B_i の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。更に、 B_i は融点が低いので、粒子の形状及び表面性をより平滑化する効果も得ることができる。添加量は上記の範囲のとおり微量であるが、その効果を得ることは十分可能である。添加量が $0.001\text{mass}\%$ 未満の場合は、量の少なさが原因でその効果が十分得られないため好ましくなく、 $0.9\text{mass}\%$ を超える場合は、 B_i の占める割合が増加し過ぎ、造粒時に粒子全体が軟らかくなり過ぎるので、粒子形状及び表面性を良好に制御することが困難となり好ましくない。

【0040】

この Z_r 、 B_i は、単独或いは化合物として含有することが好ましいが、特に化合物として含有することが好ましい。化合物としては、酸化物や炭化塩が好ましい。

【0041】

磁気モーメントについては、この範囲とすることで、キャリア粒子間の保持力が適正に保たれるので、キャリアまたは現像剤へのトナーの分散（混ざり）が素早く良好となるが、1 kOeにおける磁気モーメントが $65 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満の場合は、磁気モーメント不足によりキャリア付着が生じ好ましくない。一方、1 kOeにおける磁気モーメントが $90 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ を超える場合には、現像時に形成する現像剤の穂が硬くなり過ぎるため、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。

【0042】

前記（II）における絶縁破壊電圧については、ボソツキ画像とキャリアを所定位置に固定磁石を内蔵した回転スリーブと、該スリーブと隙間1 mmを隔てて配置させた電極とからなる測定装置により、直流電圧を印加し測定し得た絶縁破壊電圧とに相関があることが判明している。即ち、キャリアを、前記測定方法により測定し得た絶縁破壊電圧が1000 V以上の時、ボソツキ画像が改善された。これは、絶縁破壊電圧が低いものほど、現像時のリークが大きく、その結果、静電潜像を悪化させているのだと考えられる。また、前記測定方法により測定し得た絶縁破壊電圧が1000 V以上にあると、キャリア付着に対してもより余裕度が向上した。これは、絶縁破壊電圧が低いものほど、キャリア中の芯材に電荷が誘導されてキャリア付着が発生し易くなるからである。感光体の線速度、および、現像スリーブの線速度が大きい場合、悪化の傾向が見られる。

ここで、絶縁破壊電圧とは、急激に抵抗が立ち下がる、言い換えれば急激に電流が過大に流れるときの電圧値を言い、それまでキャリアにより電流の流れを微量に抑えていたものが、電圧に耐えきれなくなり、いっきに電流が流れ出す電圧値のことである。

【0043】

前記（III）における絶縁破壊電圧については、ボソツキ画像と、1500 Gaussの磁界中で粒子を鎖状で直流電圧を印加した絶縁破壊電圧に相関があることが判明している。即ち、電極間隔が $2 \text{ mm} \pm 0.3 \text{ mm}$ の電極間隔でブリッジ式測定器によって測定された絶縁破壊電圧が500 V以上の時ボソツキ画像が改善された。これは、絶縁破壊電圧が低いものほど、現像時のリークが大きく、その結果、静電潜像を悪化させているのだと考えられる。また、電極間隔が $2 \text{ mm} \pm 0.3 \text{ mm}$ の電極間隔でブリッジ式測定器によって測定された絶縁破壊電圧が500 V以上にあるとキャリア付着に対してもより余裕度が向上した。これは、絶縁破壊電圧が低いものほど、キャリア中の芯材に電荷が誘導されてキャリア付着が発生し易くなるからである。感光体の線速度、および、現像スリーブの線速度が大きい場合、悪化の傾向が見られる。絶縁破壊電圧とは、前記したように急激に抵抗が立ち下がる際の電圧値であるが、この抵抗値を測定する測定器については、特開平7-225497号公報に記載の抵抗測定器に代表されるブリッジ式測定器によって測定されることが重要であるが、しかし同じブリッジ式測定器による測定でも電極間隔が $2 \text{ mm} \pm 0.3 \text{ mm}$ であることがより重要である。同じブリッジ式測定器でも、特開平7-225497号公報記載の6.5 mm間隔では、ボソツキとの相関は見られなかった。これは、電極間隔が小さい程、電流が流れやすいため、より感度が向上するためによるものと考えられる。

【0044】

更に、これら（II）及び（III）の場合においても、ZrとBiを共に含有させることで、それぞれの効果が相乗的に発揮され、磁気モーメント及び絶縁破壊電圧をより高いレベルで両立できると共に、粒子形状及び表面性が良好な粒子を得ることができ非常に好ましい。

【0045】

更に、これらの場合も前記芯材粒子が、Feを10～40 mass%、Mnを1～25 mass%、Mgを0.1～1.0 mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著である。これは、Fe、Mn、Mgをこのような含有率のバランスで含有することで、磁気モーメント、抵抗など優れた品質のフェライト芯材を得ることができ、この範囲から外れた場合には、バランスが崩れ良好な品質が得られず好ましくない。

【0046】

更にこれらの場合も、キャリアの重量平均粒径が $20 \sim 65 \mu\text{m}$ であり、 $9 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の含有率が3.0重量%以下である静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がより顕著となる。

これについてもまず粒径は、 $20 \mu\text{m}$ 未満の場合は粒子の均一性が低下すること、平均粒径が小さくなることで、1粒子の磁化が全体的に低い方向へシフトするため、磁化の低い粒子数が増加することにより、キャリア付着が生じ好ましくない。一方、 $65 \mu\text{m}$ を越える場合には、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。 $9 \mu\text{m}$ 以下の粒径粒子の含有率が3.0重量%を超える場合には、前述した重量平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 未満の場合と同様、不均一な粒子が多いこと、磁化の低い粒子数が増えることにより、キャリア付着が生じ好ましくない。

【0047】

ここでmass%とは元素の原子量で算出したものであり、通常元素分析で使用されている単位である。実質的には重量%と同等である。

【0048】

次に、芯材の製造方法について説明する。

まず、フェライトを構成する各原材料を適量計量し、これに水を適量加え、ボールミル又は振動ミルなどの分散機にて0.5～24時間程度の分散をしスラリーを得る。次に、このスラリーを乾燥、粉碎し、 $500 \sim 1500^\circ\text{C}$ にてプレ焼成を行う。こうして得たプレ焼成物をボールミルにて粉碎を行い、目的とする芯材粒径に適した粒径に粉碎する。次に、この粉碎物に水、結着樹脂、及び必要であればその他の添加物を加え、スプレードライにより造粒を行う。次に、この造粒物を焼成炉により $800 \sim 1600^\circ\text{C}$ にて本焼成をし、粉碎、分級し、目的とする粒度分布を得る。必要であれば表面を再酸化させてもよい。但し、ここに記載したものは一例であり、本発明においてはこれに限定するものではない。

【0049】

更に、被覆層が少なくともシリコン樹脂、アクリル樹脂のどちらか単独、或いは両方を含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がさらに顕著となる。

シリコン樹脂の効果は、低表面エネルギーによる耐スเปント機能に優れていること等が挙げられる。ここで言うシリコン樹脂とは、一般的に知られているシリコン樹脂全てを指し、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコンや、アルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性した変性シリコン樹脂などが挙げられるが、これに限るものではない。

【0050】

例えば、市販品としてストレートシリコン樹脂としては、信越化学製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2400、SR2406、SR2410等が挙げられる。この場合、シリコン樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。更に、変性シリコン樹脂としては、信越化学製のKR206（アルキド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキド変性）などが挙げられる。

【0051】

一方、アクリル樹脂の効果は、高い接着力と弾性を有する膜保持力に優れていること等が挙げられる。ここで言うアクリル樹脂とはアクリル成分を有する樹脂全てを指し、特に限定するものではない。また、アクリル樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分を少なくとも1つ以上同時に用いることも可能である。ここで言う架橋反応する他成分とは、例えばアミノ樹脂、酸性触媒などが挙げられるが、これに限るものではない。ここで言うアミノ樹脂とはグアナミン、メラミン樹脂等を指すが、これらに限られる

ものではない。また、ここで言う酸性触媒とは、触媒作用を持つもの全てを用いることができる。例えば、完全アルキル化型、メチロール基型、イミノ基型、メチロール／イミノ基型等の反応性基を有するものであるが、これらに限られるものではない。

【0052】

このように、シリコン樹脂とアクリル樹脂の効果は、長期にわたる安定した膜の維持であり、主に帯電量及び抵抗の維持にある。

【0053】

更に、少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、アクリル樹脂の比率が10～90重量%である静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が一層顕著となる。これは、この範囲であることにより、シリコン樹脂とアクリル樹脂のそれぞれの効果がバランス良く発揮することができるためである。アクリル樹脂の比率が10重量%未満の場合、含有率が少な過ぎアクリル樹脂の効果が発揮できないので好ましくない。一方、90重量%を超える場合、アクリル樹脂の占める割合が多くなり過ぎ、シリコン樹脂の効果が発揮できないので好ましくない。

【0054】

更に、少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、それぞれの樹脂が層構造をなしている静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がより顕著となる。

【0055】

これは、シリコン樹脂の低表面エネルギーによる耐スเปント機能と、アクリル樹脂の接着力及び高弾性の性質を分離して得る場合に有効である。例えば、アクリル樹脂を芯材粒子表面と接する下層とし、その上層にシリコン樹脂層を設けることで、表面はシリコン樹脂の低表面エネルギーの特性を得ながら、その反面にある脆さによる膜剥がれを、アクリル樹脂により補うことができることなどが挙げられるが、これに限定するものではない。

【0056】

また、必要に応じて被覆樹脂中にカーボンブラックを含有させることも有効である。その効果は顕著で、被覆樹脂のみ、或いは被覆樹脂と粒子で構成するコート膜の場合で、抵抗が高い場合に抵抗を下げる調節剤として用いることができる。一般的に抵抗が高いキャリアを現像剤に用いた場合、コピー画像の大面积の画像面では、中央部の画像濃度が非常に薄く、端部のみが濃く表現される、いわゆるエッジ効果の鋭く利いた画像となる。また、画像が文字や細線の場合は、このエッジ効果のため鮮明な画像となるが、画像が中間調の場合には、非常に再現性の悪い画像となる欠点を有する。従って、カーボンブラックを適度に用いることで、優れた画像を得ることが可能となる。

【0057】

更に、アクリル樹脂を用いた場合には、カラー用キャリアとして用いることも有効である。カラー現像剤用キャリアの場合、削れた膜が画像中に混入し、その削れた膜がカーボンブラックを含むなどの理由により濃い色を有すると、画像中ではっきりと目立つので欠陥画像となるが、アクリル樹脂を含有する場合、このアクリル樹脂が前記のとおり、接着性が強く削れ難い性質を有している為、被覆樹脂中でカーボンブラックを強固に保持できると共に、樹脂自体が削れ難いので、被覆層からのカーボンブラックの脱離が極めて少ない為である。特に、カーボンブラックをアクリル樹脂中に分散させることでその効果は大きい。ここで言うカーボンブラックとは、キャリアあるいはトナー用として一般的に使われているもの全てを用いることができ、またこれに限定するものではない。

【0058】

本発明でいうキャリア中の元素の含有率とは、ZSX100e型（リガク社製）蛍光X線の、含有元素スキヤニング機能であるEZスキヤンを用いて測定することができる。具体的に説明すると、まず測定サンプルの処理は、ポリエステルフィルム上に粘着剤を塗布したシールに、芯材（又はキャリア）を均一に付着さる。これを、測定サンプル台にセットし、次の条件を選択〔測定範囲：B-U、測定径：30mm、試料形態：金属、測定時間：長い、雰囲気：真空。〕し、測定することで得ることができる。

【0059】

磁気モーメントとは、B-Hトレーサー[BHU-60型磁化測定装置(理研電子製)]を使用し、円筒のセルにキャリア芯材粒子1.0gを詰めて装置にセットする。磁場を徐々に大きくし3kOeまで変化させ、次に徐々に小さくして零にした後、反対向き(マイナス)の磁場を徐々に大きくし-3kOeとする。次に徐々に磁場を零に近付け、零に達した後最初と同じ方向に磁場をかける。このようにして、B-Hカーブを図示し、その図より1kOeの磁気モーメントを算出する。

【0060】

前記(II)の場合の絶縁破壊電圧測定方法とは(図1参照)、スリーブ(a)を250rpmにて回転させ、回転しているスリーブ上に測定対象のキャリア(c)を20g担持させ、該スリーブとドクター電極(b)間に電圧<E>を印加する。そして、2分後に電流値<I>を読み取り、このE及びIより該印加電圧時の抵抗値<R>を算出する[$R = E / I$ (Ω)]。更に、印加電圧を増加させながらこの測定を繰り返すことで、急激な抵抗値降下が発生する電圧が明らかとなるので、その発生した印加電圧を絶縁破壊電圧とする。また、前記したとおり絶縁破壊電圧とは、急激に抵抗が立ち下がる、言い換えれば急激に電流が過大に流れるときの電圧値を言い、それまでキャリアにより電流の流れを微量に抑えていたものが、電圧に耐えきれなくなり、いっきに電流が流れ出す電圧値のことであることを補足する。

【0061】

前記(III)の4場合の絶縁破壊電圧測定方法は、2mm±0.3mmの間隔を隔てた平行二電極間に、キャリア200mgを投入し、二電極の両外側に1500Gaussの磁石を配置することで、キャリアの穂を形成させる。その状態で印加電圧を上昇させながら抵抗値を測定し、急激な抵抗値降下が発生した電圧を絶縁破壊電圧とする。この場合の抵抗測定には、市販の抵抗測定器を用いても、電流計を用い電流値と印加電圧から求めなくても構わない。

【0062】

また重量平均粒径は、マイクロトラック粒度分析計(日機装株式会社)のSRAタイプを使用することにより測定することができる。さらに9μm以下の粒径を有する粒子の含有率とは、マイクロトラック粒度分析計(日機装株式会社)のSRAタイプを使用し、0.7~125μmレンジ設定で測定することができる。

【0063】

次に、少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナーと、本発明のキャリアとからなる静電潜像現像用現像剤とすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著である現像剤とすることができる。本発明でいうトナーとは、一般的にいうトナー全てを用いることができる。例えば、従来より用いられている混練粉碎型のトナーや、近年用いられるようになってきた多種の重合トナーなどが挙げられる。

【0064】

本発明において好適に用いられるトナーについて説明する。

本発明では、トナーの重量平均粒径(Dw)が3~10μmであることが好ましい。

この範囲では、微小な潜像ドットに対して、十分に小さい粒径のトナー粒子を有していることから、ドット再現性に優れる。

重量平均粒径(Dw)が3μm未満では、転写効率の低下、ブレードクリーニング性の低下といった現象が発生しやすい。

一方、重量平均粒径(Dw)が10μmを超えると、文字やラインの飛び散りを抑えることが難しい。

【0065】

次に、トナー粒子の粒度分布の測定方法について説明する。

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)が挙げられる。

以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0.1～5 ml 加える。ここで、電解液とは 1 級塩化ナトリウムを用いて約 1% NaCl 水溶液を調製したもので、例えば ISOTON-11（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を 2～20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして 100 μ m アパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均粒径 (D_w)、個数平均粒径 (D_n) を求めることができる。

チャンネルとしては、2.00～2.52 μ m 未満；2.52～3.17 μ m 未満；3.17～4.00 μ m 未満；4.00～5.04 μ m 未満；5.04～6.35 μ m 未満；6.35～8.00 μ m 未満；8.00～10.08 μ m 未満；10.08～12.70 μ m 未満；12.70～16.00 μ m 未満；16.00～20.20 μ m 未満；20.20～25.40 μ m 未満；25.40～32.00 μ m 未満；32.00～40.30 μ m 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 2.00 μ m 以上乃至 40.30 μ m 未満の粒子を対象とする。

【0066】

本発明のトナーに用いる結着樹脂としては、公知のものが使用できる。

例えばポリスチレン、ポリ-p-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプロピル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独あるいは混合して使用できる。

【0067】

そして、圧力定着用結着樹脂としては、公知のものを混合して使用できる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂等のオレフィン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などが単独あるいは混合して使用でき、これらに限られるものではない。

【0068】

更に、本発明で用いられる着色剤及び顔料としては、トナー用として公知のものが使用できる。

例えば、黒色の着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用でき、これらに限られるものではない。

シアン着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、メチレンブルー、ビクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用でき、これらに限られるものではない。

マゼンタの着色剤としては、例えばローダミン 6G レーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミン 6B、アリザリンレーキ等が使用でき、

これらに限られるものではない。

イエローの着色剤としては、例えばクロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等が使用でき、これらに限られるものではない。

【0069】

更にまた、本発明で用いるトナーには、帯電制御剤を用いることもでき、トナー用として公知のものが使用できる。例えば、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、アミノ基含有のポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体化合物、フェノール化合物等が使用でき、これらに限られるものではない。

【0070】

更にまた、本発明で用いるトナーには上記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤の他に、定着助剤を含有することもできる。これにより、定着ロールにトナー固着防止用オイルを塗布しない定着システム、いわゆるオイルレスシステムにおいても使用できる。定着助剤としては、公知のものが使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコンワニス等が使用でき、これらに限られるものではない。

【0071】

また、本発明の静電潜像現像用現像剤を収納した容器とすることにより、従来技術の問題点の改善効果が顕著である現像剤容器とすることができる。

【0072】

更に、本発明の静電潜像現像用現像剤を用いる画像形成方法により、従来技術の問題点の改善効果が顕著である画像を形成することができる。

図2に、本発明の前記静電潜像現像用現像剤を保持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

図2において、1はプロセスカートリッジ全体を示し、2は感光体、3は帯電手段、4は現像手段、5はクリーニング手段を示す。

本発明においては、前記の感光体2、帯電手段3、現像手段4及びクリーニング手段5等の構成要素のうち、現像手段4を含む複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0073】

本発明の前記静電潜像現像用現像剤を保持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

【0074】

本発明のプロセスカートリッジは、現像剤として前記本発明の静電潜像現像用現像剤が保持されていることから、従来技術の改善効果が顕著であり、しかも画像形成装置に簡単に着脱することができる。

【実施例】

【0075】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0076】

〔評価方法について〕

(1) 芯材形状・表面性については、コーティング前の芯材のFE-SEM（走査電子顕微鏡：S-4200型／日立製作所製）写真を撮り、この形状・表面性から次のようにランク分け評価を行い、◎：非常に良好、○：良好、△：可、×：実用上使用できないレベル、◎○△を合格とし×を不合格とした。

(2) ハーフトーン画像における画像濃度ムラ及びボソツキについては、二成分現像装置を搭載した一般的な画像形成装置を用い、静電潜像の書き込みはアナログ方式で行ない、以下の現像条件で現像を行なって、ハーフトーン画像を出力した。

- ・感光体と現像スリーブとの距離 : 0.35 mm
- ・現像ニップ幅 : 3 mm
- ・感光体の線速 : 245 mm/s
- ・現像スリーブの線速 : 515 mm/s
- ・現像スリーブと感光体間の印加電圧 : 直流電圧に周波数9 kHz、Vpp 900 V交流電圧を重ね

但し、形成するハーフトーン画像濃度がほぼ0.8になるように直流電圧と感光体の表面電位を調整。得られたハーフトーン画像について、斑点状の濃度ムラであるボソツキ画像の発生度合いをランク分け評価し、△以上を合格とし、×を不合格とした。

◎：非常に良好、○：良好、△：実使用上問題なし、×：非常に悪い

(3) キャリア付着については、地肌ポテンシャルを150 Vに固定し、無画像チャートを現像した感光体表面に付着しているキャリア個数をルーペ観察により5視野カウントし、その平均の100 cm²当たりのキャリア付着個数をもってキャリア付着量とした。評価は、◎：20個以下、○：21個以上80個以下、×：81個以上とし、◎及び○を合格とし×を不合格とした。

(4) 文字画像部の再現性については、画像面積5%の文字チャート（1文字の大きさ；2 mm×2 mm程度）を出力し、その文字再現性を画像により評価し、次のようにランク分けした。◎：非常に良好、○：良好、△：可、×：実用上使用できないレベル、◎、○及び△を合格とし×を不合格とした。

(5) 150,000枚のランニング後の帯電量低下については、初期のキャリア95重量%に対しトナー5重量%の割合で混合し、摩擦帯電させた現像剤を、一般的なブローオフ法（東芝ケミカル（株）製、TB-200）にて測定した帯電量（Q1）から、該現像剤を市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPsio Color 8000改造機）にセットし、150,000枚ランニング後の現像剤中トナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記方法と同様の方法で測定した帯電量（Q2）を差し引いた値であり、5.0（ $\mu\text{C/g}$ ）以下を合格とし、5.0（ $\mu\text{C/g}$ ）を超えたものを不合格とした。また、帯電量低下の原因はキャリア表面へのトナースペントや、膜削れによる帯電サイトの減少であるため、このトナースペントや膜削れの指標としてこの帯電量低下を用いた。

【0077】

実施例 1

キャリアは、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体	30重量部
ジメチルホルムアミド	100重量部

をホモキサーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材として焼成フェライト粉〔平均粒径；45 μm 、磁気モーメント（1 kOe）；63 Am²/kg、9 μm 以下の粒子含有率；0.06重量%、Zr含有率；0.13 mass%、Bi含有率；0 mass%、Fe含有率；25 mass%、Mn含有率；13 mass%、Mg含有率；0.08 mass%〕を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター（岡田精工社製）を用いて塗布・乾燥し、被覆層を形成させた。得られたキャリアを電気炉にて280℃で2時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 μm の篩を用いて解砕し〔キャリア1〕を得た。

【0078】

トナーは、

結着樹脂；ポリエステル樹脂（軟化点102℃）	100重量部
ワックス；マイクロワックス（融点81℃）	4重量部
帯電制御剤；含フッ素4級アンモニウム塩化合物	2重量部
着色剤；カーボンブラック（粒子径50nm）	7重量部

をヘンシェルミキサーにて800rpmで混合を行ない、得た混合物を120℃にジャケット加熱した1軸混練機Bussコニーダ（Buss社製）により溶融混練した。得た混練物は、圧延冷却装置により薄く引き延ばしながら冷却を行った後、カッターミルで粗粉碎後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて重量平均粒径8.44 μ m、体積平均粒径7 μ mの母体着色粒子を得た。この母体着色粒子100重量部に対し、コロイダルシリカ微粉末（疎水化度50%）；0.5重量部を、ヘンシェルミキサーにて700rpmで混合を行ない添加し、本発明の評価で用いるトナーを得た。

なお、母体着色粒子の重量平均粒径及び体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社のコールターカウンターモデルTA-IIにより測定した。

【0079】

上記のようにして得られた［キャリア1］とトナーとをターブラ混合機を用いて混合し、トナー濃度5重量%の現像剤を得、市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製IPSIO Color 8000改造機）にセットし、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラ、キャリア付着、文字画像部の再現性、及び150,000枚のランニング後の帯電量低下評価を行なった。結果を表1に示す。

【0080】

実施例2

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を［平均粒径；45 μ m、磁気モーメント（1kOe）；61Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；0.05重量%、Zr含有率；0mass%、Bi含有率；0.015mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；13mass%、Mg含有率；0.08mass%］に変更したこと以外は同様である［キャリア2］を製造した。こうして得た［キャリア2］について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0081】

実施例3

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を［平均粒径；45 μ m、磁気モーメント（1kOe）；67Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；0.03重量%、Zr含有率；0.13mass%、Bi含有率；0.015mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；13mass%、Mg含有率；0.08mass%］に変更したこと以外は同様である［キャリア3］を製造した。こうして得た［キャリア3］について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0082】

実施例4

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を［平均粒径；45 μ m、磁気モーメント（1kOe）；75Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；0.02重量%、Zr含有率；0.13mass%、Bi含有率；0.015mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；13mass%、Mg含有率；0.25mass%］に変更したこと以外は同様である［キャリア4］を製造した。こうして得た［キャリア4］について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0083】

実施例5

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を［平均粒径；19 μ m、磁気モーメント（1kOe）；74Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；1.20重量%、Zr含有率；0.13mass%、Bi含有率；0.015mass%、Fe含有率；25mas

s %、Mn含有率; 13 mass %、Mg含有率; 0.25 mass %]に変更し、解砕篩の目開きが $22\mu\text{m}$ に変更したこと以外は同様である [キャリア5] を製造した。こうして得た [キャリア5] について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0084】

実施例6

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 3.40重量%、Zr含有率; 0.14 mass %、Bi含有率; 0.016 mass %、Fe含有率; 25 mass %、Mn含有率; 13 mass %、Mg含有率; 0.25 mass %]に変更したこと以外は同様である [キャリア6] を製造した。こうして得た [キャリア6] について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0085】

実施例7

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $38\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.04重量%、Zr含有率; 0.13 mass %、Bi含有率; 0.014 mass %、Fe含有率; 41 mass %、Mn含有率; 5 mass %、Mg含有率; 0.07 mass %]に変更したこと以外は同様である [キャリア7] を製造した。こうして得た [キャリア7] について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0086】

実施例8

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $92\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0.13 mass %、Bi含有率; 0.015 mass %、Fe含有率; 20 mass %、Mn含有率; 20 mass %、Mg含有率; 0.30 mass %]に変更したこと以外は同様である [キャリア8] を製造した。こうして得た [キャリア8] について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0087】

実施例9

実施例4において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	132.2重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.66重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)	7重量部
トルエン	300重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア9] を製造した。こうして得た [キャリア9] について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0088】

実施例10

実施例4において、被覆樹脂を、

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	42.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	13.0重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)	7重量部
トルエン	60重量部
ブチルセロソルブ	60重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア10] を製造した。こうして得た [キャリア10] について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0089】

実施例11

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 11] を製造した。こうして得た [キャリア 11] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0090】

実施例 12

実施例 11 において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; $35\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $74\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.01 重量%、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.25 mass%] に変更し、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	85.0 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.42 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	27.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	8.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	9 重量部
トルエン	230 重量部
ブチルセロソルブ	40 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 12] を製造した。こうして得た [キャリア 12] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0091】

実施例 13

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	123.9 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	3.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	0.65 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 13] を製造した。こうして得た [キャリア 13] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0092】

実施例 14

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	6.5 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 :	

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	57.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	12.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	80 重量部
ブチルセロソルフ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 14] を製造した。こうして得た [キャリア 14] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0093】

実施例 15

実施例 4 において、下層を形成するための被覆樹脂として、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	30 重量部
ブチルセロソルフ	30 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、実施例 4 と同一の芯材を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター (岡田精工社製) を用いて塗布・乾燥し、被覆膜の下層が形成させたキャリア中間品を得た。

【0094】

続いて、上層を形成するための被覆樹脂として、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
トルエン	150 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、前記キャリア中間品に該樹脂被覆膜形成溶液を塗布・乾燥し、被覆の上層を形成させた。こうして得られた 2 層の層構造を形成したキャリアを電気炉にて 180℃ で 1 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 63 μm の篩を用いて解砕し [キャリア 15] を製造した。こうして得た [キャリア 15] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0095】

比較例 1

実施例 1 において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 65 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0.06 重量%、Zr 含有率; 0 mass%、Bi 含有率; 0 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.08 mass%] に変更したこと以外は同様である [キャリア 16] を製造した。こうして得た [キャリア 16] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0096】

比較例 2

実施例 1 において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 58 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0.05 重量%、Zr 含有率; 8 mass%、Bi 含有率; 0 mass%、Fe 含有率; 12 mass%、Mn 含有率; 25 mass%、Mg 含有率; 0.08 mass%] に変更したこと以外は同様である [キャリア 17] を製造した。こうして得た [キャリア 17] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0097】

比較例 3

実施例 1 において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント

(1 kOe) ; $57 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、 $9 \mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0mass%、Bi含有率; 3mass%、Fe含有率; 13mass%、Mn含有率; 25mass%、Mg含有率; 0.08mass%]に変更したこと以外は同様である[キャリア18]を製造した。こうして得た[キャリア18]について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0098】

【表1】

	ハフトン 画像濃度 ムラ	キャリア 付着	文字 画像部 再現性	ランニング 帯電低下量 ($\mu\text{C/g}$)
実施例 1	○	◎	◎	4.2
実施例 2	○	◎	◎	4.3
実施例 3	○	◎	◎	4.0
実施例 4	○	◎	◎	4.1
実施例 5	○	○	◎	4.2
実施例 6	○	○	◎	4.1
実施例 7	○	○	◎	4.7
実施例 8	○	◎	○	4.8
実施例 9	○	◎	◎	2.6
実施例10	○	◎	◎	3.0
実施例11	○	◎	◎	1.9
実施例12	○	◎	◎	2.3
実施例13	○	◎	◎	2.7
実施例14	○	◎	◎	2.9
実施例15	○	◎	◎	1.2
比較例 1	×	ハフトン画像濃度ムラにより評価無し		
比較例 2	×	ハフトン画像濃度ムラにより評価無し		
比較例 3	×	ハフトン画像濃度ムラにより評価無し		

【0099】

キャリア1～15については、全ての項目で合格となり、良好な結果となった。

キャリア16～18については、ハフトン画像部における画像濃度ムラが発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

【0100】

実施例16

キャリアは、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体

30重量部

ジメチルホルムアミド

100重量部

をホモキサーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材として平均粒径; $45 \mu\text{m}$ 、主要元素としてFe、Mn、Mg、Zrを含有する焼成フェライト粉を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター(岡田精工社製)を用いて塗布・乾燥し、被覆層を形成させた。得られたキャリアを電気炉にて 280°C で2時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き $63 \mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し[キャリア19]を得た。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45 \mu\text{m}$ 、磁気モーメント(1 kOe) ; $63 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、 $9 \mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 14mass%、Mg含有率; 0.07mass%]であった。

【0101】

トナーは、

結着樹脂; ポリエステル樹脂(軟化点 102°C)

100重量部

ワックス; マイクロワックス(融点 81°C)

4重量部

帯電制御剤; 含フッ素4級アンモニウム塩化合物

2重量部

着色剤; カーボンブラック(粒子径 50 nm)

7重量部

をヘンシェルミキサーにて800rpmで混合を行ない、得た混合物を120℃にジャケット加熱した1軸混練機Bussコニーダ(Buss社製)により溶融混練した。得た混練物は、圧延冷却装置により薄く引き延ばしながら冷却を行った後、カッターミルで粗粉碎後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて重量平均粒径8.42 μ m、体積平均粒径7 μ mの母体着色粒子を得た。この母体着色粒子100重量部に対し、コロイダルシリカ微粉末(疎水化度50%)；0.5重量部を、ヘンシェルミキサーにて700rpmで混合を行ない添加し、本発明の評価で用いるトナーを得た。

なお、母体着色粒子の重量平均粒径及び体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社のコールターカウンターモデルTA-IIにより測定した。

【0102】

上記のようにして得られた[キャリア19]の芯材形状の評価と、該[キャリア19]とトナーとをターブラ混合機を用いて混合し、トナー濃度5重量%の現像剤を得、市販のデジタルフルカラープリンター(リコー社製IPSIO Color 8000改造機)にセットし、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラ、キャリア付着、文字画像部の再現性、及び150,000枚のランニング後の帯電量低下評価を行なった。結果を表2に示す。

【0103】

実施例17

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径；45 μ m、主要元素としてFe、Mn、Mg、Biを含有するものに変更したこと以外は同様である[キャリア20]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μ m、磁気モーメント(1kOe)；60Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；0.05重量%、Zr含有率；0mass%、Bi含有率；0.016mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；13mass%、Mg含有率；0.06mass%]であった。更に[キャリア20]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0104】

実施例18

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径；45 μ m、主要元素としてFe、Mn、Mg、Zr、Biを含有するものに変更したこと以外は同様である[キャリア21]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μ m、磁気モーメント(1kOe)；67Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；0.02重量%、Zr含有率；0.13mass%、Bi含有率；0.015mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；13mass%、Mg含有率；0.06mass%]であった。更に[キャリア21]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0105】

実施例19

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を、Mgを多く含有したものに変更したこと以外は同様である[キャリア22]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μ m、磁気モーメント(1kOe)；76Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；0.03重量%、Zr含有率；0.12mass%、Bi含有率；0.016mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；14mass%、Mg含有率；0.20mass%]であった。更に[キャリア22]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0106】

実施例20

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を、平均粒径が19 μ mと小さいものに変更し、解砕篩の目開きを22 μ mに変更したこと以外は同様である[キャリア23]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；19 μ m、磁気モーメント(1kOe)；75Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率；1.30重量%、Zr含有率

; 0.12 mass %、Bi 含有率; 0.016 mass %、Fe 含有率; 25 mass %、Mn 含有率; 13 mass %、Mg 含有率; 0.19 mass %] であった。更に [キャリア 23] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0107】

実施例 21

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、微分含有率が多いものに変更したこと以外は同様である [キャリア 24] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 3.30 重量%、Zr 含有率; 0.13 mass %、Bi 含有率; 0.016 mass %、Fe 含有率; 25 mass %、Mn 含有率; 13 mass %、Mg 含有率; 0.19 mass %] であった。更に [キャリア 24] について、実施例 16 同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0108】

実施例 22

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、主要元素の比率を変え磁気モーメントを下げたものに変更したこと以外は同様である [キャリア 25] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $37\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05 重量%、Zr 含有率; 0.13 mass %、Bi 含有率; 0.016 mass %、Fe 含有率; 39 mass %、Mn 含有率; 5 mass %、Mg 含有率; 0.08 mass %] であった。更に [キャリア 25] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0109】

実施例 23

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、主要元素の比率を変え磁気モーメントを上げたものに変更したこと以外は同様である [キャリア 26] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $93\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.04 重量%、Zr 含有率; 0.12 mass %、Bi 含有率; 0.015 mass %、Fe 含有率; 21 mass %、Mn 含有率; 19 mass %、Mg 含有率; 0.26 mass %] であった。更に [キャリア 26] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0110】

実施例 24

実施例 19 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

132.2 重量部

アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

0.66 重量部

着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)

7 重量部

トルエン

300 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 27] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03 重量%、Zr 含有率; 0.12 mass %、Bi 含有率; 0.015 mass %、Fe 含有率; 25 mass %、Mn 含有率; 13 mass %、Mg 含有率; 0.20 mass %] であった。更に [キャリア 27] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0111】

実施例 25

実施例 19 において、被覆樹脂を、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)

42.0 重量部

グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)

13.0 重量部

着色剤；カーボンブラック（粒子径 50 nm）	7 重量部
トルエン	60 重量部
ブチルセロソルフ	60 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 28] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe)； $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率；0.02 重量%、Zr 含有率；0.12 mass%、Bi 含有率；0.015 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；14 mass%、Mg 含有率；0.19 mass%] であった。更に [キャリア 28] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0112】

実施例 26

実施例 19 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤；カーボンブラック（粒子径 50 nm）	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルフ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 29] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe)； $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率；0.03 重量%、Zr 含有率；0.13 mass%、Bi 含有率；0.016 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；14 mass%、Mg 含有率；0.19 mass%] であった。更に [キャリア 29] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0113】

実施例 27

実施例 26 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が小さいものに変更し、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	85.0 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020：東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.42 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	27.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	8.4 重量部
着色剤；カーボンブラック（粒子径 50 nm）	9 重量部
トルエン	230 重量部
ブチルセロソルフ	40 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 30] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径； $35\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe)； $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率；0.11 重量%、Zr 含有率；0.12 mass%、Bi 含有率；0.015 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；14 mass%、Mg 含有率；0.20 mass%] であった。更に [キャリア 30] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0114】

実施例 28

実施例 19 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410：	
-------------------------------	--

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	123.9重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020:	
東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	0.33重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	3.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	0.65重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	180重量部
ブチルセロソルブ	30重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア31] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03重量%、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.19mass%] であった。更に [キャリア31] について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0115】

実施例29

実施例19において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410:	
東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	6.5重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020:	
東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	0.33重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	57.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	12.4重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	80重量部
ブチルセロソルブ	30重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア32] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.20mass%] であった。更に [キャリア32] について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0116】

実施例30

実施例19において、下層を形成するための被覆樹脂として、

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	21.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	6.5重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	30重量部
ブチルセロソルブ	30重量部

をホモキサーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、実施例19と同一の芯材を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター (岡田精工社製) を用いて塗布・乾燥し、被覆膜の下層が形成させたキャリア中間品を得た。

【0117】

続いて、上層を形成するための被覆樹脂として、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410:	
東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	66.1重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020:	
東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	0.33重量部
トルエン	150重量部

をホモミキサーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、前記キャリア中間品に該樹脂被覆膜形成溶液を塗布・乾燥し、被覆の上層を形成させた。こうして得られた2層の層構造を形成したキャリアを電気炉にて180℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 μ mの篩を用いて解砕し[キャリア33]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μ m、磁気モーメント(1kOe); 76Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率; 0.02重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.20mass%]であった。更に[キャリア33]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0118】

比較例4

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を、Zrを含有しないものに変更したこと以外は同様である[キャリア34]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μ m、磁気モーメント(1kOe); 64Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.08mass%]であった。更に[キャリア34]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0119】

比較例5

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を、Zrを過剰に含有したものに変更したこと以外は同様である[キャリア35]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μ m、磁気モーメント(1kOe); 57Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率; 0.06重量%、Zr含有率; 7mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 9mass%、Mn含有率; 24mass%、Mg含有率; 0.07mass%]であった。更に[キャリア35]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0120】

比較例6

実施例17において、芯材の焼成フェライト粉を、Biを過剰に含有したものに変更したこと以外は同様である[キャリア36]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μ m、磁気モーメント(1kOe); 56Am²/kg、9 μ m以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0mass%、Bi含有率; 3mass%、Fe含有率; 9mass%、Mn含有率; 25mass%、Mg含有率; 0.08mass%]であった。更に[キャリア36]について実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0121】

【表 2】

	芯材 形状 表面性	ハーフトーン 画像濃度 ムラ	キャリア 付着	文字 画像部 再現性	ランニング 帯電低下量 ($\mu\text{C/g}$)
実施例 16	○	○	◎	◎	4.3
実施例 17	◎	○	◎	◎	4.1
実施例 18	◎	◎	◎	◎	4.2
実施例 19	◎	◎	◎	◎	4.0
実施例 20	◎	◎	○	◎	4.4
実施例 21	◎	◎	○	◎	4.1
実施例 22	◎	○	○	◎	4.7
実施例 23	◎	○	◎	○	4.9
実施例 24	◎	◎	◎	◎	2.5
実施例 25	◎	◎	◎	◎	3.1
実施例 26	◎	◎	◎	◎	1.8
実施例 27	◎	◎	◎	◎	2.0
実施例 28	◎	◎	◎	◎	2.6
実施例 29	◎	◎	◎	◎	3.0
実施例 30	◎	◎	◎	◎	1.1
比較例 4	○	×	評価 : 無		
比較例 5	△	×	×	評価 : 無	
比較例 6	△	×	×	評価 : 無	

【0122】

キャリア 19～33 については、全ての項目で合格となり、良好な結果となった。

キャリア 34 については、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラが発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

キャリア 35 及び 36 については、形状の悪化が生じ、更にハーフトーン画像部における画像濃度ムラ及びキャリア付着が発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

【0123】

実施例 31

キャリアは、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体
ジメチルホルムアミド

30 重量部

100 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材として平均粒径；45 μm 、主要元素として Fe、Mn、Mg、Zr を含有する焼成フェライト粉を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター（岡田精工社製）を用いて塗布・乾燥し、被覆層を形成させた。得られたキャリアを電気炉にて 280℃で 2 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 63 μm の篩を用いて解砕し [キャリア 37] を得た。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μm 、磁気モーメント (1 kOe)；66 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率；0.07 重量%、絶縁破壊電圧；1100 V、Zr 含有率；0.12 mass%、Bi 含有率；0 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；13 mass%、Mg 含有率；0.06 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、固定磁石を内蔵した回転スリーブと、該スリーブと間隔 1 mm を隔てて配置させた電極とからなる測定装置により、直流電圧を印加し測定したものである。

【0124】

トナーは、

結着樹脂；ポリエステル樹脂（軟化点 102℃）

100 重量部

ワックス；マイクロワックス（融点 81℃）

4 重量部

帯電制御剤；含フッ素 4 級アンモニウム塩化合物

2 重量部

着色剤；カーボンブラック（粒子径 50 nm） 7 重量部
をヘンシェルミキサーにて 800 rpm で混合を行ない、得た混合物を 120℃ にジャケット加熱した 1 軸混練機 Buss コニーダ（Buss 社製）により溶融混練した。得た混練物は、圧延冷却装置により薄く引き延ばしながら冷却を行った後、カッターミルで粗粉碎後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて重量平均粒径 8.40 μ m、体積平均粒径 7 μ m の母体着色粒子を得た。この母体着色粒子 100 重量部に対し、コロイダルシリカ微粉末（疎水化度 50%）；0.5 重量部を、ヘンシェルミキサーにて 700 rpm で混合を行ない添加し、本発明の評価で用いるトナーを得た。

なお、母体着色粒子の重量平均粒径及び体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社のコールターカウンターモデル TA-II により測定した。

【0125】

上記のようにして得られた [キャリア 37] の芯材の形状・表面性の評価と、該 [キャリア 37] とトナーとをターブラ混合機を用いて混合し、トナー濃度 5 重量% の現像剤を得、市販のデジタルフルカラープリンター（リコー社製 IPSiO Color 8000 改造機）にセットし、ハーフトーン画像におけるボツツキ、キャリア付着、文字画像部の再現性、及び 150,000 枚のランニング後の帯電量低下の評価を行なった。結果を表 3 に示す。

【0126】

実施例 32

実施例 31 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径；45 μ m、主要元素として Fe、Mn、Mg、Bi を含有するものに変更したこと以外は同様である [キャリア 38] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μ m、磁気モーメント (1 kOe)；65 Am²/kg、9 μ m 以下の粒子含有率；0.06 重量%、絶縁破壊電圧；1200 V、Zr 含有率；0 mass%、Bi 含有率；0.016 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；14 mass%、Mg 含有率；0.07 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 38] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0127】

実施例 33

実施例 31 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径；45 μ m、主要元素として Fe、Mn、Mg、Zr、Bi を含有するものに変更したこと以外は同様である [キャリア 39] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μ m、磁気モーメント (1 kOe)；68 Am²/kg、9 μ m 以下の粒子含有率；0.05 重量%、絶縁破壊電圧；1600 V、Zr 含有率；0.13 mass%、Bi 含有率；0.015 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；13 mass%、Mg 含有率；0.06 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 39] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0128】

実施例 34

実施例 33 において、芯材の焼成フェライト粉を、Mg を多く含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 40] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μ m、磁気モーメント (1 kOe)；75 Am²/kg、9 μ m 以下の粒子含有率；0.03 重量%、絶縁破壊電圧；2000 V、Zr 含有率；0.12 mass%、Bi 含有率；0.015 mass%、Fe 含有率；25 mass%、Mn 含有率；13 mass%、Mg 含有率；0.21 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 40] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0129】

実施例 35

実施例 34 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が $19\mu\text{m}$ と小さいものに変更し、解砕篩の目開きを $22\mu\text{m}$ に変更し、被覆樹脂を、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体
ジメチルホルムアミド

71 重量部

237 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 41] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $19\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 1.33 重量%、絶縁破壊電圧; 2000V 、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.016 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.20 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 41] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0130】

実施例 36

実施例 35 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が $70\mu\text{m}$ と大きいものに変更し、解砕篩の目開きを $106\mu\text{m}$ に変更し、被覆樹脂を、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体
ジメチルホルムアミド

20 重量部

65 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 42] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $70\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $73\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.01 重量%、絶縁破壊電圧; 2100V 、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.19 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 42] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0131】

実施例 37

実施例 34 において、芯材の焼成フェライト粉を、微分含有率が多いものに変更したこと以外は同様である [キャリア 43] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 3.35 重量%、絶縁破壊電圧; 1800V 、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.016 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.20 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 43] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0132】

実施例 38

実施例 34 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

132.2 重量部

アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

0.66 重量部

着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)

7 重量部

トルエン

300 重量部

に変更し、焼成温度を 300°C に変更したこと以外は同様である [キャリア 44] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02 重量%、絶縁破壊電圧; 2100V 、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.21 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものであ

る。更に [キャリア 44] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0133】

実施例 39

実施例 34 において、被覆樹脂を、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	42.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 7.0 重量%)	13.0 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	60 重量部
ブチルセロソルブ	60 重量部

に変更し、焼成温度を 150℃に変更したこと以外は同様である [キャリア 45] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 75 Am²/kg、9 μm 以下の粒子含有率; 0.03 重量%、絶縁破壊電圧; 2200 V、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.19 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 45] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0134】

実施例 40

実施例 34 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 7.0 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更し、焼成温度を 150℃に変更したこと以外は同様である [キャリア 46] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 76 Am²/kg、9 μm 以下の粒子含有率; 0.02 重量%、絶縁破壊電圧; 2200 V、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0.016 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.21 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 46] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0135】

実施例 41

実施例 40 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が 35 μm と小さいものに変更し、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	85.0 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.42 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	27.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 7.0 重量%)	8.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	9 重量部
トルエン	230 重量部

ブチルセロソルブ

40重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア47] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $35\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.12重量%、絶縁破壊電圧; 2300V 、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 14mass%、Mg含有率; 0.20mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例31と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア47] について、実施例31と同様の評価を行った結果を表3に示す。

【0136】

実施例42

実施例40において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

123.9重量部

アミノシラン [固形分100重量% (SH6020:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

0.33重量部

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)

3.0重量部

グアナミン溶液 (固形分70重量%)

0.65重量部

着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)

7重量部

トルエン

180重量部

ブチルセロソルブ

30重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア48] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03重量%、絶縁破壊電圧; 2100V 、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.19mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例31と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア48] について、実施例31と同様の評価を行った結果を表3に示す。

【0137】

実施例43

実施例42において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

6.5重量部

アミノシラン [固形分100重量% (SH6020:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

0.33重量部

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)

57.0重量部

グアナミン溶液 (固形分70重量%)

12.4重量部

着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)

7重量部

トルエン

80重量部

ブチルセロソルブ

30重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア49] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02重量%、絶縁破壊電圧; 2100V 、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.20mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例31と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア49] について、実施例31と同様の評価を行った結果を表3に示す。

【0138】

実施例44

実施例40において、下層を形成するための被覆樹脂として、

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)

21.0重量部

グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)

6. 5 重量部

着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)

7 重量部

トルエン

30 重量部

ブチルセロソルブ

30 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター (岡田精工社製) を用いて塗布・乾燥し、被覆膜の下層が形成させたキャリア中間品を得た。

【0139】

続いて、上層を形成するための被覆樹脂として、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

66. 1 重量部

アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020:

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]

0. 33 重量部

トルエン

150 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、前記キャリア中間品に該樹脂被覆膜形成溶液を塗布・乾燥し、被覆の上層を形成させた。こうして得られた 2 層の層構造を形成したキャリアを電気炉にて 150℃で 1 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き 63 μm の篩を用いて解砕し [キャリア 50] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 75 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0. 03 重量%、絶縁破壊電圧; 2300 V、Zr 含有率; 0. 12 mass%、Bi 含有率; 0. 016 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0. 21 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 50] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0140】

実施例 45

実施例 34 において、芯材の焼成フェライト粉を、主要元素の比率を変え磁気モーメントを上げたものに変更したこと以外は同様である [キャリア 51] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 92 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0. 05 重量%、絶縁破壊電圧; 800 V、Zr 含有率; 0. 12 mass%、Bi 含有率; 0. 015 mass%、Fe 含有率; 30 mass%、Mn 含有率; 18 mass%、Mg 含有率; 0. 25 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 51] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0141】

比較例 7

実施例 31 において、芯材の焼成フェライト粉を、Zr を含有しないものに変更したこと以外は同様である [キャリア 52] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 62 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0. 06 重量%、絶縁破壊電圧; 600 V、Zr 含有率; 0 mass%、Bi 含有率; 0 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0. 06 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 52] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0142】

比較例 8

実施例 31 において、芯材の焼成フェライト粉を、Zr を多量に含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 53] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 45 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0. 06 重量%、絶縁破壊電圧; 1000 V、Zr 含有率; 6. 8 mas

s %、Bi 含有率；0 mass %、Fe 含有率；25 mass %、Mn 含有率；14 mass %、Mg 含有率；0.07 mass %] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 53] について、実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0143】

比較例 9

実施例 32 において、芯材の焼成フェライト粉を、Bi を多量に含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 54] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径；45 μm 、磁気モーメント (1 kOe)；44 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率；0.05 重量%、絶縁破壊電圧；1000 V、Zr 含有率；0 mass %、Bi 含有率；2.9 mass %、Fe 含有率；25 mass %、Mn 含有率；14 mass %、Mg 含有率；0.08 mass %] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 31 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 54] について実施例 31 と同様の評価を行った結果を表 3 に示す。

【0144】

【表 3】

	芯材 形状 表面性	ハートン ボツキ	キャリア 付着	文字 画像部 再現性	ランニング 帯電低下量 ($\mu\text{c/g}$)
実施例 31	○	△	○	◎	4.2
実施例 32	◎	△	○	◎	4.3
実施例 33	◎	○	○	◎	4.2
実施例 34	◎	○	◎	◎	4.0
実施例 35	◎	◎	○	◎	4.4
実施例 36	◎	◎	◎	○	2.7
実施例 37	◎	◎	○	◎	4.1
実施例 38	◎	◎	◎	◎	2.3
実施例 39	◎	◎	◎	◎	2.6
実施例 40	◎	◎	◎	◎	1.7
実施例 41	◎	◎	◎	◎	2.0
実施例 42	◎	◎	◎	◎	2.5
実施例 43	◎	◎	◎	◎	2.5
実施例 44	◎	◎	◎	◎	1.3
実施例 45	◎	△	○	△	評価 : 無
比較例 7	○	×	×	評価 : 無	
比較例 8	△	△	×	評価 : 無	
比較例 9	△	△	×	評価 : 無	

【0145】

キャリア 37～50 については、全ての項目で合格となり、良好な結果となった。キャリア 51 については、実用上十分に使用できるレベルであるものの、ハートン画像におけるボツキ及び文字画像部の再現性が良好なレベルではなかった。他の評価については中止した。キャリア 52 については、ハートン画像におけるボツキ、及びキャリア付着が発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。キャリア 53 及び 54 については、形状の悪化、ハートン画像におけるボツキが良好なレベルではなかった。更に、キャリア付着が発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

【0146】

実施例 46

キャリアは、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体

30 重量部

ジメチルホルムアミド 100重量部
 をホモキサーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材として平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、主要元素としてFe、Mn、Mg、Zrを含有する焼成フェライト粉を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター(岡田精工社製)を用いて塗布・乾燥し、被覆層を形成させた。得られたキャリアを電気炉にて 280°C で2時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き $63\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し[キャリア55]を得た。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント(1kOe); $65\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.06重量%、絶縁破壊電圧; 500V 、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.06mass%]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、 1500Gauss の磁界中で粒子を鎖状で直流電圧を印加した時の電極間隔が $2\text{mm}\pm 0.3$ で、ブリッジ式測定器によって測定したものである。

【0147】

トナーは、

結着樹脂; ポリエステル樹脂 (軟化点 102°C)	100重量部
ワックス; マイクロワックス (融点 81°C)	4重量部
帯電制御剤; 含フッ素4級アンモニウム塩化合物	2重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)	7重量部

をヘンシェルミキサーにて 800rpm で混合を行ない、得た混合物を 120°C にジャケット加熱した1軸混練機Bussコニーダ(Buss社製)により溶融混練した。得た混練物は、圧延冷却装置により薄く引き延ばしながら冷却を行った後、カッターミルで粗粉碎後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて重量平均粒径 $0.43\mu\text{m}$ 、体積平均粒径 $7\mu\text{m}$ の母体着色粒子を得た。この母体着色粒子100重量部に対し、コロイダルシリカ微粉末(疎水化度50%); 0.5重量部を、ヘンシェルミキサーにて 700rpm で混合を行ない添加し、本発明の評価で用いるトナーを得た。

なお、母体着色粒子の重量平均粒径及び体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社のコールターカウンターモデルTA-IIにより測定した。

【0148】

上記のようにして得られた[キャリア55]の芯材の形状・表面性の評価と、該[キャリア55]とトナーとをターブラ混合機を用いて混合し、トナー濃度5重量%の現像剤を得、市販のデジタルフルカラープリンター(リコー社製IPsio Color 8000改造機)にセットし、ハーフトーン画像におけるボソツキ、キャリア付着、文字画像部の再現性、及び150,000枚のランニング後の帯電量低下の評価を行なった。結果を表4に示す。

【0149】

実施例47

実施例46において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、主要元素としてFe、Mn、Mg、Biを含有するものに変更したこと以外は同様である[キャリア56]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント(1kOe); $65\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、絶縁破壊電圧; 500V 、Zr含有率; 0mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 14mass%、Mg含有率; 0.07mass%]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア56]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0150】

実施例48

実施例46において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、主要元素としてFe、Mn、Mg、Zr、Biを含有するものに変更したこと以外は同様である[キャリア57]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モ

ーメント (1 kOe) ; $68\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; $0.03\text{ 重量}\%$ 、絶縁破壊電圧; 500 V 、 Zr 含有率; $0.13\text{ mass}\%$ 、 Bi 含有率; $0.016\text{ mass}\%$ 、 Fe 含有率; $25\text{ mass}\%$ 、 Mn 含有率; $14\text{ mass}\%$ 、 Mg 含有率; $0.06\text{ mass}\%$]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア57]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0151】

実施例49

実施例48において、芯材の焼成フェライト粉を、 Mg を多く含有したものに変更したこと以外は同様である[キャリア58]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\text{ }\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1 kOe) ; $76\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; $0.02\text{ 重量}\%$ 、絶縁破壊電圧; 1000 V 以上、 Zr 含有率; $0.12\text{ mass}\%$ 、 Bi 含有率; $0.015\text{ mass}\%$ 、 Fe 含有率; $25\text{ mass}\%$ 、 Mn 含有率; $13\text{ mass}\%$ 、 Mg 含有率; $0.20\text{ mass}\%$]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア58]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0152】

実施例50

実施例49において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が $19\text{ }\mu\text{m}$ と小さいものに変更し、解砕篩の目開きを $22\text{ }\mu\text{m}$ に変更し、被覆樹脂を、

フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体

71重量部

ジメチルホルムアミド

237重量部

に変更したこと以外は同様である[キャリア59]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $19\text{ }\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1 kOe) ; $75\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; $1.31\text{ 重量}\%$ 、絶縁破壊電圧; 1000 V 以上、 Zr 含有率; $0.12\text{ mass}\%$ 、 Bi 含有率; $0.016\text{ mass}\%$ 、 Fe 含有率; $25\text{ mass}\%$ 、 Mn 含有率; $13\text{ mass}\%$ 、 Mg 含有率; $0.19\text{ mass}\%$]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア59]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0153】

実施例51

実施例50において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が $70\text{ }\mu\text{m}$ と大きいものに変更し、解砕篩の目開きを $106\text{ }\mu\text{m}$ に変更し、被覆樹脂を、

フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体

20重量部

ジメチルホルムアミド

65重量部

に変更したこと以外は同様である[キャリア60]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $70\text{ }\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1 kOe) ; $73\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; $0.01\text{ 重量}\%$ 、絶縁破壊電圧; 1000 V 以上、 Zr 含有率; $0.12\text{ mass}\%$ 、 Bi 含有率; $0.015\text{ mass}\%$ 、 Fe 含有率; $25\text{ mass}\%$ 、 Mn 含有率; $14\text{ mass}\%$ 、 Mg 含有率; $0.19\text{ mass}\%$]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア60]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0154】

実施例52

実施例49において、芯材の焼成フェライト粉を、微分含有率が多いものに変更したこと以外は同様である[キャリア61]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\text{ }\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1 kOe) ; $75\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; $3.32\text{ 重量}\%$ 、絶縁破壊電圧; 1000 V 以上、 Zr 含有率; $0.13\text{ mass}\%$ 、 Bi 含有率; $0.015\text{ mass}\%$ 、 Fe 含有率; $25\text{ mass}\%$ 、 Mn 含有率; $14\text{ mass}\%$ 、 Mg 含有率; $0.20\text{ mass}\%$]であった。尚、上記絶縁破壊電圧

は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 61] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0155】

実施例 53

実施例 49 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	132.2 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.66 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	300 重量部

に変更し、焼成温度を 300℃に変更したこと以外は同様である [キャリア 62] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 76 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0.02 重量%、絶縁破壊電圧; 1000V 以上、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.20 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 62] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0156】

実施例 54

実施例 49 において、被覆樹脂を、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	42.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	13.0 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	60 重量部
ブチルセロソルブ	60 重量部

に変更し、焼成温度を 150℃に変更したこと以外は同様である [キャリア 63] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 75 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0.02 重量%、絶縁破壊電圧; 1000V 以上、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.19 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 63] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0157】

実施例 55

実施例 49 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更し、焼成温度を 150℃に変更したこと以外は同様である [キャリア 64] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 μm 、磁気モーメント (1 kOe); 75 Am^2/kg 、9 μm 以下の粒子含有率; 0.03 重量%、絶縁破壊電圧;

1000V以上、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.20mass%]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア64]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0158】

実施例56

実施例55において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が $35\mu\text{m}$ と小さいものに変更し、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	85.0重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.42重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	27.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	8.4重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)	9重量部
トルエン	230重量部
ブチルセロソルブ	40重量部

に変更したこと以外は同様である[キャリア65]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $35\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.12重量%、絶縁破壊電圧; 1000V以上、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 14mass%、Mg含有率; 0.20mass%]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア65]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0159】

実施例57

実施例55において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	123.9重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	3.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	0.65重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50nm)	7重量部
トルエン	180重量部
ブチルセロソルブ	30重量部

に変更したこと以外は同様である[キャリア66]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03重量%、絶縁破壊電圧; 1000V以上、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.19mass%]であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例46と同様の方法で測定したものである。更に[キャリア66]について、実施例46と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0160】

実施例58

実施例57において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	6.5重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020:	

東レ・ダウコーニング・シリコン社製)	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	57.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	12.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	80 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 67] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03 重量%、絶縁破壊電圧; 1000V 以上、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.016 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.19 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 67] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0161】

実施例 59

実施例 55 において、下層を形成するための被覆樹脂として、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	30 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター (岡田精工社製) を用いて塗布・乾燥し、被覆膜の下層が形成させたキャリア中間品を得た。

【0162】

続いて、上層を形成するための被覆樹脂として、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
トルエン	150 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、前記キャリア中間品に該樹脂被覆膜形成溶液を塗布・乾燥し、被覆の上層を形成させた。こうして得られた 2 層の層構造を形成したキャリアを電気炉にて 150°C で 1 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き $63\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し [キャリア 68] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02 重量%、絶縁破壊電圧; 1000V 以上、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.20 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 68] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0163】

実施例 60

実施例 49 において、芯材の焼成フェライト粉を、主要元素の比率を変え磁気モーメントを上げたものに変更したこと以外は同様である [キャリア 69] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $92\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.04 重量%、絶縁破壊電圧; 500V 、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0.016 mass%、Fe 含有率; 31 mass%、Mn 含有率; 18 mass%、Mg 含有率; 0.26 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリ

ア 69] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0164】

比較例 10

実施例 46 において、芯材の焼成フェライト粉を、Zr を含有しないものに変更したこと以外は同様である [キャリア 70] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $63\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.06 重量%、絶縁破壊電圧; 250V 、Zr 含有率; 0 mass%、Bi 含有率; 0 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.07 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 70] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0165】

比較例 11

実施例 46 において、芯材の焼成フェライト粉を、Zr を多量に含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 71] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $45\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05 重量%、絶縁破壊電圧; 500V 、Zr 含有率; 7 mass%、Bi 含有率; 0 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.08 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 71] について、実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0166】

比較例 12

実施例 47 において、芯材の焼成フェライト粉を、Bi を多量に含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 72] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); $43\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05 重量%、絶縁破壊電圧; 500V 、Zr 含有率; 0 mass%、Bi 含有率; 3 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.08 mass%] であった。尚、上記絶縁破壊電圧は、実施例 46 と同様の方法で測定したものである。更に [キャリア 72] について実施例 46 と同様の評価を行った結果を表 4 に示す。

【0167】

【表 4】

	芯材 形状 表面性	ハフトーン ボソツキ	キャリア付着	文字 画像部 再現性	ランニング ⁶ 帯電低下量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)
実施例 46	○	△	○	◎	4.3
実施例 47	◎	△	○	◎	4.2
実施例 48	◎	○	○	◎	4.1
実施例 49	◎	○	◎	◎	4.0
実施例 50	◎	◎	○	◎	4.5
実施例 51	◎	◎	◎	○	2.8
実施例 52	◎	◎	○	◎	4.2
実施例 53	◎	◎	◎	◎	2.4
実施例 54	◎	◎	◎	◎	2.5
実施例 55	◎	◎	◎	◎	1.8
実施例 56	◎	◎	◎	◎	2.0
実施例 57	◎	◎	◎	◎	2.5
実施例 58	◎	◎	◎	◎	2.6
実施例 59	◎	◎	◎	◎	1.2
実施例 60	◎	△	○	△	評価: 無
比較例 10	○	×	×	評価: 無	
比較例 11	△	△	×	評価: 無	
比較例 12	△	△	×	評価: 無	

【0168】

キャリア 55～68 については、全ての項目で合格となり、良好な結果となった。キャリア 69 については、実用上使用できるレベルであるものの、ハフトーン画像におけるボソツキが良好なレベルではなかった。他の評価については中止した。キャリア 70 については、ハフトーン画像におけるボソツキ、及びキャリア付着が発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。キャリア 71 及び 72 については、形状の悪化、ハフトーン画像におけるボソツキが良好なレベルではなかった。更に、キャリア付着が発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

【図面の簡単な説明】

【0169】

【図 1】 キャリアの絶縁破壊電圧測定装置の概略模式図である。

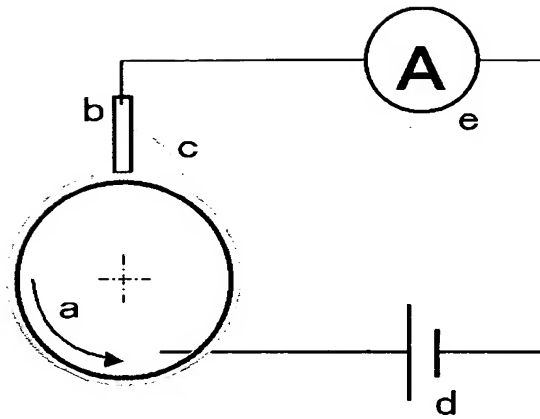
【図 2】 本発明のプロセカートリッジの概略模式図である。

【符号の説明】

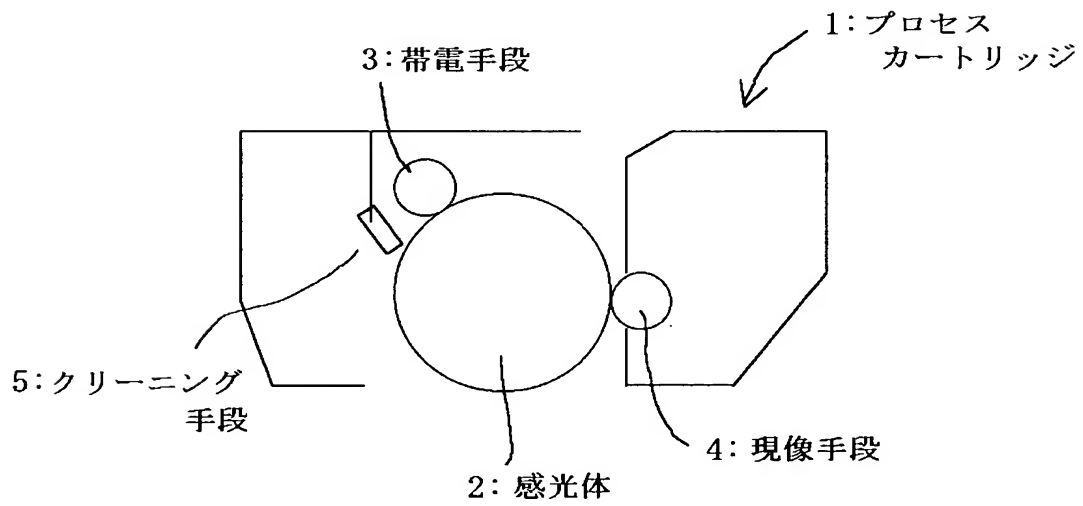
【0170】

- a スリーブ
- b ドクター電極
- c キャリア
- d 電源
- e 電流計

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分なレベルの抵抗が得られ、そのため長期にわたって安定した帯電量が得られ、現像剤とした場合にハーフトーン画像部における画像濃度ムラやボソツキの発生がなく、感光体へのキャリア付着が発生せず、文字画像部の再現性に優れ、長期にわたって高画質な画像を形成できるキャリア、該キャリアを含有する現像剤、該現像剤を収納した容器、該現像剤を用いる画像形成方法、及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、 Zr を0.01～5mass%及び／又は Bi を0.005～1mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を0.005～4mass%及び／又は Bi を0.001～0.9mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を0.005～4mass%及び／又は Bi を0.001～0.9mass%含有し、1kOeにおける磁気モーメントが65～90emu/gであり、該キャリアを所定位置に固定磁石を内蔵した回転スリーブと、該スリーブと隙間1mmを隔てて配置させた電極とからなる測定装置により、直流電圧を印加し測定し得た絶縁破壊電圧が1000V以上であることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を0.005～4mass%及び／又は Bi を0.001～0.9mass%含有し、1kOeにおける磁気モーメントが65～90emu/gであり、1500Gaussの磁界中で粒子を鎖状で直流電圧を印加した時の電極間隔が2mm±0.3mmで、ブリッジ式測定器によって測定された絶縁破壊電圧が500V以上であることを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 4 3 4 9 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー